

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-258963

(43)Date of publication of application : 19.10.1990

(51)Int.Cl.

C23C 2/06

(21)Application number : 01-076448

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing : 30.03.1989

(72)Inventor : NAKAYAMA MOTOHIRO
NUMAKURA YUKIO

(54) HOT DIP GALVANIZED STEEL SHEET HAVING SUPERIOR WELDABILITY AND FORMABILITY AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce an alloyed hot dip galvanized steel sheet having superior weldability and formability by forming a Zn layer contg. a very small amt. of an alkali metal and specified amts. of Al and Fe and having a ZnO-based surface layer on the surface of a steel sheet by hot dip galvanizing and heating.

CONSTITUTION: An alkali metal such as Li, K or Na is added to a molten Zn bath by 10-1,000ppm in the form of a mother alloy with Zn and Al is further added by 0.05-0.5wt.%. A Zn layer contg. the alkali metal and Al is formed on the surface of a steel sheet by hot dip galvanizing with the resulting bath and the hot dip galvanized steel sheet is heated at 480-600°C for 3-120sec. By this heating, Fe in the steel sheet is diffused in the Zn layer and alloyed to form a Zn alloy contg. 7-18wt.% Fe and a ZnO-based oxide layer is formed on the surface of the Zn layer by 10-1,000mg/m² (expressed in terms of ZnO). A hot dip galvanized steel sheet having superior weldability and formability is obtd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

PAT-NO: JP402258963A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 02258963 A

TITLE: HOT DIP GALVANIZED STEEL SHEET HAVING SUPERIOR
WELDABILITY AND FORMABILITY AND PRODUCTION THEREOF

PUBN-DATE: October 19, 1990

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

NAKAYAMA, MOTOHIRO

NUMAKURA, YUKIO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

NIPPON STEEL CORP

N/A

APPL-NO: JP01076448

APPL-DATE: March 30, 1989

INT-CL (IPC): C23C002/06

US-CL-CURRENT: 427/433, 428/653, 428/659

ABSTRACT:

PURPOSE: To produce an alloyed hot dip galvanized steel sheet having superior weldability and formability by forming a Zn layer contg. a very small amt. of an alkali metal and specified amts. of Al and Fe and having a ZnO-based surface layer on the surface of a steel sheet by hot dip galvanizing and heating.

CONSTITUTION: An alkali metal such as Li, K or Na is added to a molten Zn bath by 10-1,000ppm in the form of a mother alloy with Zn and Al is further added by 0.05-0.5wt.%. A Zn layer contg. the alkali metal and Al is formed on the surface of a steel sheet by hot dip galvanizing with the resulting bath and the hot dip galvanized steel sheet is heated at 480-600°C for 3-120sec. By this heating, Fe in the steel sheet is diffused in the Zn layer and alloyed to form a Zn alloy contg. 7-18wt.% Fe and a ZnO-based oxide layer is formed on the surface of the Zn layer by 10-1,000mg/m² (expressed in terms of ZnO). A hot dip galvanized steel sheet having superior weldability and formability is

obtd.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)10月19日

C 23 C 2/06

7139-4K

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全6頁)

⑮ 発明の名称 溶接性・成形性に優れた溶融亜鉛めっき鋼板およびその製造方法

⑯ 特 願 平1-76448

⑰ 出 願 平1(1989)3月30日

⑱ 発 明 者 中 山 元 宏 愛知県東海市東海町5-3 新日本製鐵株式会社名古屋製鐵所内

⑲ 発 明 者 沼 倉 行 雄 愛知県東海市東海町5-3 新日本製鐵株式会社名古屋製鐵所内

⑳ 出 願 人 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号

㉑ 代 理 人 弁理士 吉 島 寧

明 細 書

1. 発明の名称

溶接性・成形性に優れた溶融亜鉛めっき鋼板およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 亜鉛めっき層中にアルカリ金属元素を10～1000ppmの範囲で含有し、かつAlを0.05～0.5wt%、Feを7～18wt%含有し、このめっき層表面にZnO主体とする酸化膜をZnO量で10～1000mg/m²生成せしめた、溶接性・成形性に優れた溶融亜鉛めっき鋼板。

(2) 亜鉛めっき浴中にアルカリ金属元素を10～1000ppmの範囲で含有し、かつAlを0.03～0.3wt%含有する溶融亜鉛めっき浴でめっき後、目付量を制御し、次いで加熱合金化処理し、めっき層中のAl濃度を0.05～0.5wt%、Fe濃度を7～18wt%、該めっき層表面にZnO量で10～1000mg/m²のZnO主体酸化膜を生成せしめたことを特徴とする溶接性・成形性に優れた溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

(3) アルカリ金属元素として、Li、Na、Kを含

有せしめた、請求項(1)及び(2)に記載の溶接性・成形性に優れためっき鋼板及びその製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は溶接性に優れかつ成形性に優れた合金化処理溶融亜鉛めっき鋼板及びその製造方法に関するものである。

(従来の技術)

合金化処理溶融亜鉛めっき鋼板は、種々の優れた特徴を有することから、自動車・家電・建材用途で多用されている。しかし、量産を前提とする実際の加工工程では溶接性や成形性が劣ることから、これらの改善要求が高い。

溶接性を向上する方法としては、電極チップ自体の耐久寿命を改善したり、溶接条件を改善したり、めっき層表面を改質するなど種々の方法が提案されているが、品質的に不十分か、またはコスト的に割高となるため実際の問題を解決できる状況に無い。

また成形性においても、成形条件を最適化した

り、鋼板自体の成形性能を向上させたり、潤滑剤を適用するかめっき層自体を改良する方法が提案されているが、前者と同様に品質的またはコスト的な問題があり、確実かつ適切な対策が確立されていない。

上記の各改善方法の中で、めっき層自体を改善することはより確実な対策である上にコスト的にも有利な方法であることから、めっき表面への酸化膜形成による向上技術などが種々提案されている。(特開昭55-110783号、59-104463号)

(発明が解決しようとする課題)

しかしながらいずれの方法においても性能的に不十分か、または品質ばらつきが大きく、未だ工業的規模では満足すべき結果が得られ難く、溶接性・成形性に優れた合金化処理溶融亜鉛めっき鋼板の安定製造と安価に安定供給できる製造技術の確立が強く要求されている。本発明はこのような要求を有利に満足する、めっき表面を改質することで溶接性と成形性に優れた合金化処理溶融亜鉛めっき鋼板とそれを安定に製造する方法を提供

するものである。

(課題を解決するための手段)

本発明の特徴とするところは、亜鉛めっき層中にアルカリ金属を10~1000ppm、Alを0.05~0.5wt%、Feを7~18wt%含有し、このめっき層表面にZnO主体とする酸化膜をZnO量で10~1000mg/m²形成せしめたことで、溶接性と成形性を確実に向上せしめた合金化溶融亜鉛めっき鋼板とその製造方法を提供するものである。

すなわち、アルカリ金属元素としては、例えば1価の原子価を有するアルカリ金属とりわけLi、Na、Kの中から1種単独または2種以上をそれらの合計量で10~1000ppmの範囲でめっき層中に含有せしめ、拡散加熱処理によりめっき中のFe濃度を7~18wt%の範囲に合金化処理することで、めっき表面にZnO量として10~1000mg/m²のZnO主体酸化膜を生成せしめることで、溶接性と成形性を向上せしめるものである。

溶接性と成形性の改善を目的に、めっき層表面にZnを主体とする酸化膜を形成せしめることが有

効であるとの従来の知見をもとに、溶接性と成形性を向上せしめる方法について種々検討した結果、加熱処理によりZn系酸化膜を形成する際にアルカリ金属を添加することが顕著な改善効果を有することを見いだした。

すなわち、めっき層に上記濃度の1価の原子価を有するアルカリ金属を含有させた場合に、加熱酸化処理により、めっき層の表面に生成するZnO系の酸化膜は、成形性と溶接性の向上効果が特に大きいことが見いだした。

その効果発現機構に関しては、今後の更なる研究が必要であるが、酸化膜の緻密性と均質性にあると推定される。つまり、通常の溶融亜鉛めっきの場合は、めっき密着性や、めっき外観の向上を目的に、めっき浴中にAlなどが添加されている他に、Pb、Sn、Cd、Fe、Si、Mn、P、S、などの種々の不純物元素を含むため、めっき後の加熱合金化処理過程で生成するZnOを主体とする酸化膜は、成分的に不均一である上に、膜厚分布も不均一で比較的ポーラスな島状構造をしている。しかしな

がら、アルカリ金属を適当量添加することで、Alその他の不純物元素の影響が緩和され、かつZn自体の酸化が促進されることから、合金化が進行して、相消失過程における酸化膜生成途中において、めっき表面に均質・緻密で連続的な層状構造を有する酸化膜が形成されるため、溶接性と成形性の改善により有利となるものと考えられる。

ちなみに、本発明を適用した場合と通常の溶融めっき法で製造した場合を比較して、溶接性(連続打点性)と成形性(ビード引張り時の摩擦係数)におよぼす酸化膜効果を第1図に示す。摩擦係数0.6以下合格、連続打点数6000以上合格で実施例に示す条件で測定(n数=40コイル)このように、本発明の適用により、スポット溶接時の連続打点性の向上と、成形時の摩擦係数の低減に顕著な改善効果が認められ、品質ばらつきの小さい良好なめっき表面を工業的に安価に、かつ安定して製造できるものであり、その効果は格段に大きい。

更に、本発明の添加元素と濃度範囲について詳しく述べる。アルカリ金属元素としてLi、K、Na

などの中で1種単独もしくは2種以上を混合して添加する場合は、それらの合計量が、めっき層中に10～1000ppmの範囲が最適である。10ppmより低い濃度では成形性と溶接性に優れた酸化皮膜が得られず、一方1000ppmより高い濃度では改善効果が飽和すること、まためっき光沢が減少するなど、めっき外観が劣化するので好ましくない。

またAl濃度に関しては、0.05～0.5wt%が最適である。Alは、めっき密着性の確保と、めっき表面の外観向上に効果がある。すなわち、Al濃度が0.05wt%より低い濃度では、めっき密着性が劣化するので一般的な加工でも、めっき剥離し易く問題がある上に、めっき中のアルカリ金属元素が酸化し易くなるため、本発明の目的とする最適な酸化膜を形成するのに必要なアルカリ金属元素の有効濃度が低下するため好ましくない。またこのため、めっき光沢などの、めっき外観が劣化する問題も生ずる。一方、Alの濃度が0.5wt%より高くしても、めっき密着性の改善効果が飽和するだけでなく、かえって、アルカリ金属元素による酸化

膜の生成が抑制されるため、本発明の目的とする溶接性と成形性の向上効果が得られないため不利である。

Alの効果について更に言及すると、溶融めっきにおいてめっき密着性向上のため添加することは、一般に周知の事実であるが、本発明では酸化を促進し、かつ均質で緻密な酸化膜を、めっき層表面に形成するには、アルカリ金属元素のみでは、有効ではないことを見いだした。すなわち、Alが0.05wt%より低い濃度ではアルカリ金属元素による酸化膜生成が過大に促進されるため、めっき外観が劣化すること、また緻密で均質な酸化膜が形成され難く、目的とする改善効果が得られない。一方、0.5wt%より高くなると、酸化膜生成が抑制されるため、アルカリ金属元素を上記範囲に添加しても本発明の改善効果が得られない。また、Al濃度が0.5wt%より高い濃度においては、アルカリ金属元素の添加濃度を高めても、本発明の目的とする良好な酸化膜を形成し、かつ良好なめっき外観を確保するための適性濃度範囲がないため

実用的でない。

本発明の目的とする良好な酸化膜の生成量としては、ZnO量が10～1000mg/m²の範囲が最適である。すなわち、酸化膜量が10mg/m²より少ないと本発明の効果が得られないため有効でない。一方、1000mg/m²より多くなると溶接性や成形性の改善効果が飽和するだけでなく、かえって溶接時にチリが発生し易くなったり、成形時にダイスの摺動部に酸化膜が堆積し易くなるなどの問題が生ずるため得策でない。

めっき層のFe濃度については、本発明を適用する場合7～18wt%が最適である。めっき層が7wt%より小さいと比較的軟質な金属であるZn(γ相)が残存し易いため、摩擦抵抗が増大し成形性が劣化すること、また金属光沢の斑模様となるので品質上好ましくない。一方、Fe濃度が18wt%より高くなると鉄素地界面でΓ相またはΓ₂相が生成し易くなるため、本発明を適用しても成形時に、めっき剥離し易くなり、過酷な成形に耐えないため実用的でない。

なお、目付量(めっき厚)については、特に限定はしないが、通常の溶融合金化亜鉛めっき鋼板は目付量25～90g/m²の範囲で製造されており、この範囲ではいずれも効果を発揮するが、特に成形性と溶接性が劣化し問題となる45g/m²以上の比較的厚めっきの場合に適用すると、その効果も大きく有利である。

次に上記に述べた本発明の合金化処理溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法について詳述する。

本発明の酸化膜を有するめっき鋼板の製造方法について検討した結果、通常の連続型溶融めっきラインにおいては、溶融めっき浴中に上記のごときアルカリ金属元素を添加することで確実に、かつ容易に酸化膜を形成させ得ることが判明した。その添加量については、添加元素濃度が10～1000ppmの範囲が最適である。まためっき浴中のAl濃度は0.03～0.3wt%が最適である。本組成のめっき浴で合金化処理溶融亜鉛めっき鋼板を製造することで、前述の特性を有する良好な酸化膜を安定、かつ確実に形成できる。

各元素の添加濃度の最適範囲についてさらに詳述する。

上記のごとく、アルカリ金属元素、例えばLi、K、Naなどの中から1種、または2種以上をめっき浴へ混合添加する場合、それらの合計濃度が10ppmよりも低いと本発明の目的とする酸化膜が十分に形成されないことがあり、酸化膜量も、ばらつき易いため成型性や溶接性を確実に改善できない。また1000ppmより高い濃度になると、めっき浴表面で、これらの添加元素が酸化し酸化物となるため、めっき浴表面を清浄に維持することが困難となるため、めっき外観が劣化することになるため好ましくない。

アルカリ金属元素の添加方法については、これらの元素を各々単独で添加することもできるが、酸化し易いことから歩留向上のためには、予め亜鉛などとの母合金の形にして添加することが好ましい。例えば、めっきによる消費分を供給する際に投入する亜鉛地金に、次に述べる範囲のAlと、これらアルカリ金属を添加調合しておくことが望

ましく作業性も有利である。なおめっき浴中のアルカリ金属元素の各濃度は、めっき層中とほぼ等量であり、Alのような還元反応がないのでめっき浴組成の濃度調整で容易に制御できる。

一方、浴中のAl濃度について、0.03より低い濃度では、 Γ 相または Γ_2 相が成長し易くなるため、めっき密着性が劣化することになり過酷な成形加工を行なう場合、めっき剥離し易くなるため問題がある。また0.03wt%未満のAl濃度ではアルカリ金属元素の酸化が起こり易く、浴組成を安定に維持することが困難になるだけでなく、浴面に酸化生成物が浮遊して清浄性が低下するため、めっき光沢が低減したり浮遊物が付着するため、めっき外観などの表面品質が劣化するため問題がある。一方、Al濃度が0.3wt%より高い場合は、めっき密着性は確実に向上するが、亜鉛の酸化速度が顕著に抑制されるため、アルカリ金属の添加効果が小さくなり発明の目的とする酸化膜が形成されないため好ましくない。また、Alが高くなるにつれて合金化速度が低下するため、合金化炉の能力を

大きくするか、通板速度を減少させるなどのコスト的に不利となる上に、めっき表面にAl系の酸化物が多く生成して、化成処理性や塗装耐食性を劣化させなどの品質の問題もあるため上記Al濃度範囲が最適である。このようなAl濃度範囲であれば、めっき製造にAlが濃縮して、めっき層中に0.05～0.5%含有される。

その他のめっき方法、条件については、従来から工業的に実施されている溶融めっき法に有効に適用できる。例えば、現在の溶融めっきの主流である連続型溶融めっきラインにおいては、めっき浴濃度を上記範囲に調整し制御するだけでよく、無酸化炉—還元炉—温度調整炉—めっき浴—目付量制御—加熱合金化処理炉—気水冷却—調質圧延—巻取などの各処理行程をそのまま適用できるものであり、特別な条件設定や方法の変更は必要がない点で極めて有利である。

めっき浴温度は、440～520℃の範囲が一般的であるが、特に限定する必要はない。また合金化熱処理方法に関しては従来行なわれている、ガス燃

焼バーナー、通電加熱、高周波加熱、赤外線ヒーター、電気抵抗炉などの方法を適用できる。また加熱条件に関しては480～600℃の板温度範囲では3～120秒範囲で本発明のFe濃度範囲(7～18wt%)に合金化処理できるものである。

更に、合金化熱処理後の冷却方法も特に限定をするものではないが、でき得れば冷却目的とするだけでなく、めっき層の表面酸化を促進することも兼ねた条件で行なうことが望ましい。例えば、空気と水または水蒸気などを混合した気水冷却や高湿度雰囲気炉での徐冷などにより、本発明の目的とする酸化膜を確実に、かつ容易に生成しうる。従来、こうした気水酸化法などの方法で、めっき層表面に酸化膜を生成せしめる方法は知られているが、溶接性と成形性に優れた酸化膜を安定に、かつ確実に生成できないことがあった。これは、めっき層表面には、Zn以外の各種成分、例えばAl、Sn、Cd、Fe、Si、Mn、P、S、Pbなどが存在するため、Znの酸化が抑制される上に、ZnOを主体とする均質で緻密な酸化膜が生成され難いこ

とが原因と推定される。本発明では、アルカリ金属とAlを含有する上記めっき浴組成で、めっきした場合には、ZnO系の酸化膜生成が促進されるだけでなく、めっき層表面に存在する前述の各種微量不純物元素による弊害が軽減されるため、めっき層表面に均質・緻密な酸化膜を10~1000mg/m²の適正範囲で安定的に、かつ確実に生成できる大きな特徴がある。

酸化膜の生成量としては、前述のようにZnOとして10~1000mg/m²が最適である。10mg/m²より少ないと酸化膜が不十分のため、溶接性と成形性を満足できない。また1000mg/m²より多くなると、前述したように酸化膜による弊害が発生して成形時や溶接時の作業性や品質を損なうことになるので好ましくない。

上記範囲の酸化膜量を確保するには、酸素濃度や水分濃度により当然異なるが、350~590℃の板温度範囲では10秒以内の時間で生成せしめることができる。

こうして、めっき表面に形成された酸化膜は、

そのままか、または必要に応じて防錆油などを塗布することができるし、又必要に応じて調整圧延を付加することも可能で、酸化膜の溶接性・成形性などの特性が劣化したりすることはない。

なお、亜鉛、Al、アルカリ金属以外にその他の不可避的微量成分が混入しても本発明の有効性は損なわれず、有利に適用できるものである。

次に本発明の実施例を比較例とともに挙げて、第1表で説明する。

第 1 表

	めっき製造条件							めっき層の性状						評価試験	
	亜鉛めっき浴組成				浴温度	合金化板温度	冷却法	目付量	めっき層組成				成形性	溶接性打点数	
	Al	Li	Na	K					Fe	Al	アルカリ金属濃度	酸化膜量(ZnO量)	摩擦係数		
実施例	wt%	ppm	ppm	ppm	℃	℃		g/m ²	wt%	Vt%	ppm	mg/m ²			
1	0.03	10	無	無	450	440	A	40	10	0.05	10	10	0.55	4500	
2	0.10	10	10	10	470	520	B	60	11	0.24	30	300	0.50	5000	
3	0.30	1000	無	無	470	580	B	65	18	0.50	1000	1000	0.40	6000以上	
4	0.13	500	50	50	460	530	A	80	12	0.19	600	100	0.44	5800	
5	0.10	10	500	300	465	500	A	35	11	0.30	810	200	0.46	6000以上	
6	0.11	300	100	100	460	530	B	60	7	0.23	500	80	0.40	6000以上	
7	0.09	無	400	400	450	490	B	55	12	0.17	800	20	0.52	6000	
比較例															
1	0.13	無	無	無	450	520	A	60	11	0.24	10未満	5	0.76	900	
2	0.08	無	無	無	470	500	B	65	15	0.20	10未満	100	0.68	1200	
3	0.25	無	無	無	475	590	B	70	16	0.45	10未満	10	0.66	800	
4	0.05	無	無	無	440	440	A	50	12	0.12	10未満	9	0.74	700	

注1：めっき原板は板厚 0.8mmの深絞り用冷延鋼板

注2：めっき工程は通常の無酸化炉型連続溶融亜鉛めっきラインにおいて、めっき浴中に所要元素を亜鉛との母合金の形で添加溶解して、濃度調整を行なった。なお、亜鉛地金は不純物の少ない最純亜鉛を用いた。また浴中Fe濃度は0.03~0.05 wt%の範囲であった。

注3：高圧空気または高圧窒素によるガスワイピング法で目付量を所定に制御した後、直下型のガス燃焼炉により加熱拡散処理して、所定のFe濃度に到達する時間まで加熱し合金化処理した。

注4：加熱合金化後は合金化炉出側で直ちに380℃まで10秒以内で急速冷却した。冷却方法としては、(A)大気中で冷却ファンによる場合と、(B)気水法による強制冷却方法を適用した。

注5：冷却処理後は200℃付近で水中浸漬して80℃まで急冷してから、通常の調質圧延(圧下率1.0%)を行なった後、防錆油(日本パーカーライジング(株)製のノックスラスト530F40を1g/m²塗

布したもの)を各種試験に供した。

注6：摩擦係数は角ビード引張り試験法により求めた。試験片の寸法は17V×450Lで、引張り速度500mm/分、撓動長300mmで行なった。一方、ビード形状は突き出し高さH：6mm、幅D：6mmで肩部半径2Rで、角ビードの基本形状を第2図に示す。

押え荷重100~250kgfの範囲で引張り荷重との関係を求め、その直線関係の勾配、すなわち押え荷重の増分に対する引張り荷重の増分の比を摩擦係数として求めた。

注7：溶接条件は下記条件による。

1)加圧力：250kgf、2)初期加圧時間：40Hz、3)通電時間：12Hz、4)保持時間：5Hz、5)溶接電流：11kA、6)チップ先端径：5.0φ円錐台頭型、電極材質：一般的なCu-Cr系、7)連続打点性判定：溶接電流の85%でのナゲット径が3.6mmを保持する打点数で終点寿命を評価した。

(発明の効果)

本発明によれば、合金化処理溶融亜鉛めっき鋼

板の成形性と溶接性を確実に向上させ、例えば自動車、家電分野等での過酷なプレス成形を受ける場合や、溶接作業性を格段に向上させたい場合などの用途に本発明のめっき鋼板を適用すると好適である。これにより、従来成形が困難であった部品が成形できたり、またはより材質的にも高級グレードの鋼板を使用する必要がなくなるなどの利点があり、コスト面でも有利となる。

また、本発明によれば、溶接性と成形性の両者に優れた合金化処理溶融亜鉛めっき鋼板を安定して、かつ確実に容易に製造できる利点があることから、品質的にも性能的にも優れた特徴を有する商品を開発に安定供給できるなどの有利な効果を発揮できる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明と従来法との摩擦係数と溶接性の合格率の差異を比較して示した説明図。

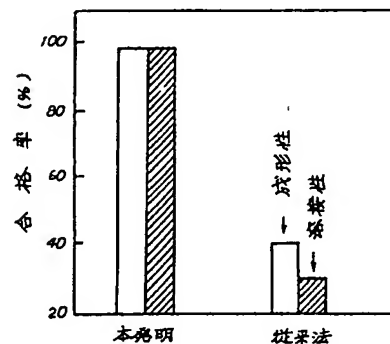
第2図は、摩擦係数測定のために使用した角ビードの断面説明図を示す。

1：ポンチ、2：ダイス、3：試験片

代理人 弁理士 吉 島



第1図



第2図

